

- [2] Vgl. T. E. Wolff, P. P. Power, R. B. Frankel, R. H. Holm, *ibid.* 102 (1980) 4694, zit. Lit.
 [3] a) D. Seyfert, R. S. Henderson, M. K. Gallagher, *J. Organomet. Chem.* 193 (1980) C75; D. A. Lesch, T. B. Rauchfuss, *ibid.* 199 (1980) C6; b) P. Braunstein, E. Sappa, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, *Inorg. Chim. Acta* 45 (1980) L191.
 [4] P. Braunstein, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, E. Sappa, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3586; H. Vahrenkamp, E. J. Wucherer, *Angew. Chem.* 93 (1981) 715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 680.
 [5] a) M. D. Curtis, R. J. Klingler, *J. Organomet. Chem.* 161 (1978) 23; b) M. D. Curtis, K. R. Han, R. J. Klingler in H. F. Barry, P. C. H. Mitchell: *Proc. Climax Third Int. Conf. on the Chemistry and Uses of Molybdenum*, Climax Molybdenum Comp., Ann Arbor 1979, S. 39.
 [6] a) M. Tachikawa, A. C. Sievert, E. L. Muetterties, M. R. Thompson, C. S. Day, V. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1725; b) R. J. Klingler, W. M. Butler, M. D. Curtis, *ibid.* 100 (1978) 5034; c) R. D. Adams, D. M. Collins, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 1086; d) C. H. Wei, L. F. Dahl, *ibid.* 4 (1965) 1.

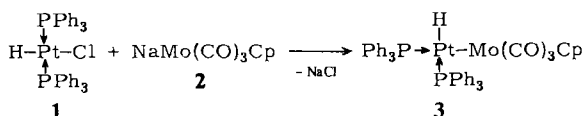
Synthese und Struktur eines Heterodimetall-Komplexes mit terminalem Hydrido-Liganden: $[(PPh_3)_2(H)PtMo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)]^{**}$

Von Odile Bars und Pierre Braunstein*

Zweikernige Hydrido-Carbonyl-Komplexe mit zwei verschiedenen Metallen werden als interessante Modellverbindungen oder Zwischenstufen bei der CO-Reduktion angesehen und zur Zeit intensiv bearbeitet^[1].

Wir haben die Synthese solcher Komplexe durch Umsetzung von *trans*-PtH(Cl)(PPh₃)₂ **1** mit Carbonylmatalen versucht. Einfacher Chloridaustausch ergäbe die gewünschten Produkte, doch lassen sich nach unseren Erfahrungen^[2] komplizierte Reaktionswege nicht von vornherein ausschließen. So war speziell nicht abzusehen, ob die Phosphanliganden in **1** am Platin verbleiben oder nicht.

Bei der Reaktion von **1** mit **2** konnten wir den Komplex **3** isolieren (Cp = $\eta^5-C_5H_5$).



3, IR (KBr): ν (PtH): 2103 m, ν (CO): 1916 s, 1828 s, 1797 vs cm^{-1} ; 1H -NMR ([D₈]Toluol, $-40^\circ C$): $\delta = -5.73$ [d, H1, 2J (H1,P2) = 170 Hz, 1J (Pt, H1) = 678 Hz], 5.44 [s, 5 H, Cp]; ^{31}P -NMR ([D₈]THF, $-40^\circ C$): $\delta = 31.9$ [d, P1, 2J (P1,P2) = 6 Hz, 1J (Pt,P1) = 3690 Hz], 35.5 [d, P2, 1J (Pt,P2) = 2653 Hz].

Die beiden nicht-äquivalenten P-Atome ergeben im ^{31}P -NMR-Spektrum ein AB-Signal; die Größe von 2J (P1,P2) legt eine *cis*-Anordnung nahe. Im 1H -NMR-Spektrum taucht in der Hydridregion ein Dublett mit ^{95}Pt -Satelliten auf, das einen Pt-gebundenen Hydridoliganden in terminaler Position (wegen der hohen ν (Pt—H)-Frequenz) anzeigt. Daß 2J (P1,H) = 0 ist, wurde ^{31}P -NMR-

spektroskopisch durch ein Off-Resonance-Experiment bestätigt. Aus den NMR-Spektren geht dynamisches Verhalten oberhalb $0^\circ C$ hervor.

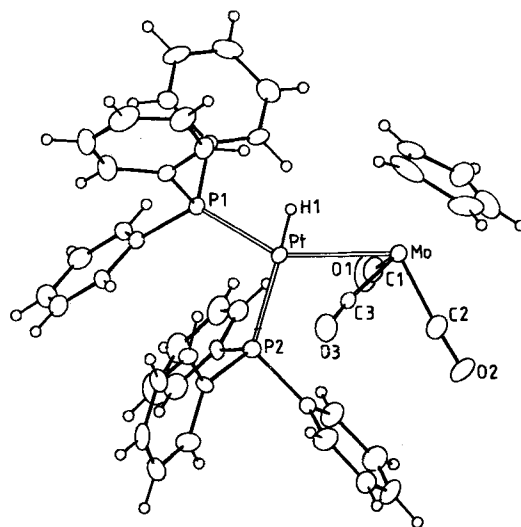


Fig. 1. Molekülstruktur von **3** im Kristall. $P2/n$, $Z=4$; $a=15.42(1)$, $b=16.44(1)$, $c=16.50(2)$ Å, $\beta=103.13(5)^\circ$, $V=4076$ Å³; 4159 Reflexe ($I>3\sigma$ (I)), $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung, $R=0.053$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: PtMo 2.839(1), PtP1 2.264(3), PtP2 2.355(3); MoPtP1 149.1(1), MoPtP2 108.8(1), P1PtP2 101.3(1).

Nach der Röntgen-Strukturanalyse von **3** (Fig. 1) befindet sich das Pt-Atom in der Ebene P1, P2, Mo, doch ist die für Pt^{II}-Komplexe übliche quadratisch-planare Anordnung wegen der sterischen Abstoßung zwischen den voluminösen Gruppen stark verzerrt. Das terminale H-Atom konnte nicht lokalisiert werden; placiert man es in 1.6 Å Abstand von Pt^[3] auf der Halbierenden des P1-Pt-Mo-Winkels, so beträgt der P2-Pt-H1-Winkel 183.4°. Der Pt-Mo-Abstand in **3** – anscheinend als erster seiner Art in einem Dimetallkomplex^[4] bestimmt – ist kürzer als im Trimetallcarbenkomplex^[5] *trans*-Pt(C₆H₁₁NC)(C₆H₁₁NH)C(OC₂H₅)-[Mo(CO)₃Cp]₂ (2.889 Å) und länger als im Tetrametallcluster^[2a] Pt₂Mo₂Cp₂(CO)₆(PEt₃)₂ (2.813 Å (Mittelwert)).

Arbeitsvorschrift

Alle Operationen unter N₂-Schutz. Die Solventien wurden getrocknet und vor Gebrauch unter N₂ destilliert. Zu einer Suspension von 1.89 g (2.5 mmol) **1** in 20 mL Tetrahydrofuran (THF) wurden bei $-40^\circ C$ 30 mL einer THF-Lösung von **2**, erhalten aus 0.613 g (1.25 mmol) [Mo(CO)₃Cp]₂, gegeben. Beim langsamen Erwärmen auf $0^\circ C$ wurde die Lösung rot. Nach 1 h Rühren bei $0^\circ C$ und Filtration wurde das gleiche Volumen Pentan zugesetzt; bei $-20^\circ C$ fiel orangefarbenes **3** aus, das aus Toluol/Pentan orangefarbene, monokline Kristalle ergab (1.0 g \cong 41% bez. auf Pt, Fp = $158^\circ C$ (Zers.)).

[*] Dr. P. Braunstein
 Laboratoire de Chimie de Coordination, Associé au C.N.R.S.
 Université Louis Pasteur
 4 rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cédex (Frankreich)
 Dr. O. Bars
 permanente Adresse:
 Laboratoire de Cristallographie, Université de Rennes
 F-35042 Rennes (Frankreich)

[**] Organometallkomplexe mit Metall-Metall-Bindungen, 17. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique unterstützt. – 16. Mitteilung: P. Braunstein, D. Matt, O. Bars, M. Louër, D. Grandjean, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Organomet. Chem.* 213 (1981) 79.

Eingegangen am 16. September 1981 [Z 60b]

- [1] C. Masters, *Adv. Organomet. Chem.* 17 (1979) 61; E. L. Muetterties, J. Stein, *Chem. Rev.* 79 (1979) 479; K. S. Wong, J. A. Labinger, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 3652; P. S. Pregosin, A. Togni, L. M. Venanzi, *Angew. Chem.* 93 (1981) 684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 668.
 [2] a) R. Bender, P. Braunstein, Y. Dusaosoy, J. Protas, *J. Organomet. Chem.* 172 (1979) C51; b) R. Bender, P. Braunstein, J. Fischer, L. Ricard, A. Mitschler, *Nouv. J. Chim.* 5 (1981) 81; c) J. P. Barbier, P. Braunstein, *J. Chem. Res. (S)* 1978, 412; (*M*) 1978, 5029; d) P. Braunstein, J. Dehand, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1975, 1997.
 [3] R. G. Teller, R. Bau, *Struct. Bonding* 44 (1981) 1.

- [4] D. A. Roberts, G. L. Geoffroy in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford 1982, Kap. 40.
 [5] P. Braunstein, E. Keller, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* 165 (1979) 233.

Eine stereokontrollierte Synthese des Pheromons 4-Methyl-3-heptanol: neue und selektive CC-verknüpfende Aufbaureaktionen**

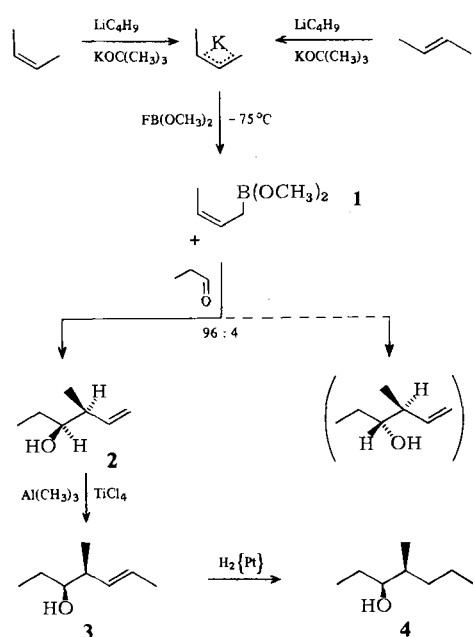
Von Manfred Schlosser* und Katsuramaru Fujita

Professor Herbert Grunewald zum 60. Geburtstag gewidmet

Das (S,S)-Enantiomer des 4-Methyl-3-heptanols ist Hauptbestandteil im Aggregationspheromon des Ulmen befallenden Borkenkäfers *Scolytus multistriatus* Marscham^[2]. Die hier beschriebene Synthese des Racemates veranschaulicht die Nützlichkeit zweier neuer, stereoselektiver Methoden zur CC-Verknüpfung: Addition von (Z)-2-Alken-boronsäure-dimethylestern an Aldehyde und Übertragung von Alkyl-Gruppen auf olefinische Doppelbindungen mit Titan-Reagentien.

Nach Torsionsisomerisierung in Tetrahydrofuran (THF) liegt 2-Butenyl-kalium zu mehr als 99% in der (Z)-Konfiguration („endo“-Form) vor^[3b]. Die Kondensation mit Fluordimethoxyboran bei -75°C liefert nahezu isomerenreinen (Z)-2-Buten-boronsäure-dimethylester **1**^[4]. Dieser reagiert erwartungsgemäß^[5] mit Propanal zum „erythro“-4-Methyl-5-hexen-3-ol **2**, dem Addukt mit (R*,R*)-Konfiguration. Die Umsetzung verläuft rasch (1 h bei -75°C , 30 min bei 25°C), stereoselektiv (erythro/threo-Verhältnisse, je nach Temperaturführung, zwischen 95:5 und 99:1) und mit befriedigenden Ausbeuten (>60%). Der vorgeschlagene Umweg^[5c] über 2-Butenylbis(dimethylamino)boran und 2-(2-Butenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan ist somit unnötig.

Zur Kettenverlängerung wird **2** in THF gelöst und mit Trimethylaluminium (oder Methyllithium) und Titante-



[*] Prof. Dr. M. Schlosser, Dr. K. Fujita
 Institut de Chimie Organique de l'Université
 Rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt (Projekt Nr. 2.885-0.80).

trachlorid (Molverhältnis 1:2:1) versetzt. Das Lösungsmittel wird nach 30 min bei 0°C unter Stickstoff abdestilliert und der Rückstand 3 h auf 120°C erhitzt. Nach der Hydrolyse erhält man neben Spuren von nicht umgesetztem **2** als einziges Produkt 32% „erythro“- (5E)-4-Methyl-5-hepten-3-ol **3** ($K_p = 67 - 69^{\circ}\text{C}/15$ Torr). Dessen katalytische Hydrierung führt quantitativ zur Pheromon-Komponente 4-Methyl-3-heptanol **4** ($K_p = 51 - 54^{\circ}\text{C}/15$ Torr).

Eingegangen am 25. September 1981 [Z 61]
 Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 646-653

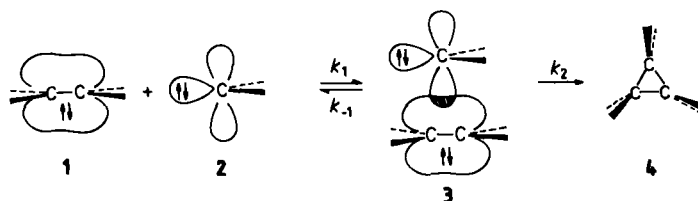
- [2] K. Mori, *Tetrahedron* 33 (1977) 289.
 [3] b) M. Schlosser, J. Hartmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4674.
 [4] G. Rauchschalbe, M. Schlosser, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 1094.
 [5] a) B. M. Mikhailov, *Organomet. Chem. Rev.* A8 (1972) 1; b) C. Servens, M. Pereyre, *J. Organomet. Chem.* 35 (1972) C20; c) R. W. Hoffmann, H. J. Zeiss, *Angew. Chem.* 91 (1979) 329; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 306.

Indizien für Zwischenstufen bei Cycloadditionen von Singulett-Carbenen**

Von Bernd Giese*, Woo-Bung Lee und Carola Neumann

Singulett-Carbene haben ein leeres p-Orbital und ein besetztes σ -Orbital. Cycloadditionen mit Alkenen hängen daher von elektrophilen Eigenschaften (p/π -Wechselwirkung) und nucleophilen Eigenschaften (σ/π^* -Wechselwirkung) der Carbene ab^[1]. Für Reaktionen von CBr_2 und CCl_2 ist die elektrophile p/π -Wechselwirkung wegen des kleinen Energieunterschiedes dieser Orbitale größer als die nucleophile σ/π^* -Wechselwirkung^[1]. Substituenten am Alken, die die Energie des π -Orbitals anheben, vergrößern die p/π -Wechselwirkung und sollten deshalb die Aktivierungsenergie der Cycloaddition erniedrigen. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie die von uns bei Konkurrenzexperimenten bestimmten Daten der Tabelle 1 zeigen.

Methyl-, Methoxy- und Phenylgruppen am Alken erhöhen die Aktivierungsenthalpien der Cycloadditionen von CCl_2 und CBr_2 . Dies läßt sich nicht durch sterische Effekte erklären, weil die Aktivierungsenthalpien der CBr_2 -Cycloadditionen beim Ersatz einer Methylgruppe durch eine Ethyl- oder Isopropylgruppe am Alken unverändert bleiben (Tabelle 1). Die Substituenteneffekte weisen vielmehr darauf hin, daß für die Cycloadditionen der elektrophilen Carbene CBr_2 und CCl_2 die nucleophile σ/π^* -Wechselwirkung eine entscheidende Rolle spielt. Dieser Widerspruch löst sich auf, wenn man für die Reaktion des Alkens **1** mit dem Carben **2** zum Cyclopropan **4** eine Zwischenstufe **3** postuliert^[2].



Bei einem raschen Gleichgewicht $\mathbf{1} + \mathbf{2} \rightleftharpoons \mathbf{3}$ setzt sich die experimentell bestimmte Aktivierungsenthalpie $\Delta H_{\text{exp}}^{\ddagger}$ aus der Reaktionsenthalpie ΔH° der Komplexbildung und der

[*] Prof. Dr. B. Giese, Dr. Woo-Bung Lee, C. Neumann
 Institut für Organische Chemie und Biochemie
 der Technischen Hochschule
 Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.